

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09180727
PUBLICATION DATE : 11-07-97

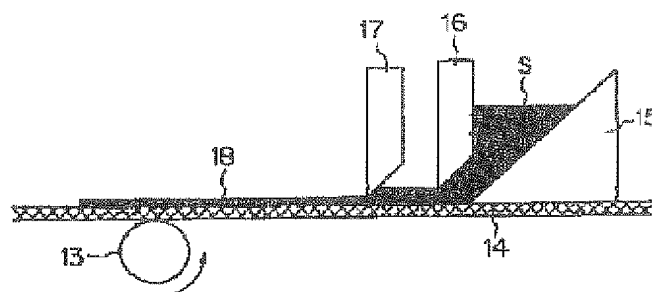
APPLICATION DATE : 27-12-95
APPLICATION NUMBER : 07353454

APPLICANT : TOKYO GAS CO LTD;

INVENTOR : SEKI TSUTOMU;

INT.CL. : H01M 4/86 H01M 4/88

TITLE : ELECTRODE FOR FUEL CELL,
MANUFACTURE THEREOF, AND
APPARATUS THEREFOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To uniformize the thickness of a catalytic layer of an electrode, determine the optimum thickness, and prevent cracking in the catalytic layer during heating and drying in electrode producing processes.

SOLUTION: This electrode is produced by carrying a catalyst layer 18 containing a catalyst powder and an electrolytic substance or a catalyst layer 18 containing a catalyst powder, an electrolytic substance, and a water-repelling agent on a gas diffusion layer 14. The catalyst layers 18 are formed by applying slurry S with high viscosity and containing catalyst particles and nonionic surfactant or slurry S with high viscosity and containing catalyst particles, a water-repelling agent, and nonionic surfactant to the gas diffusion layer 14 while controlling the thickness of the coating, heating, and impregnating the coated surface with an electrolytic substance.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-180727

(43)公開日 平成9年(1997)7月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/86		H 0 1 M	B
	4/88			K

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-353454

(22)出願日 平成7年(1995)12月27日

(71)出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 関 務

神奈川県横浜市磯子区汐見台3-3-3303
-325

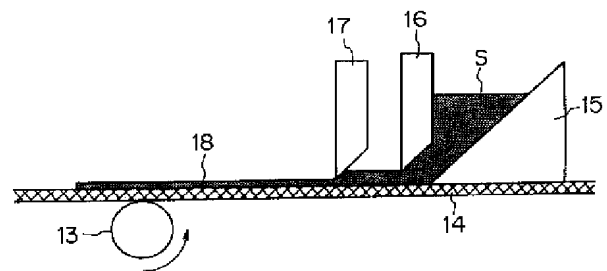
(74)代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54)【発明の名称】 燃料電池用電極、その製造方法及び装置

(57)【要約】

【課題】電極の触媒層の厚みを均一にし且つ最適な厚みを任意に決定できるのに加え、電極製造過程における熱処理や乾燥工程で触媒層にひび割れをなくし、さらに高い性能を有する電池を得る。

【解決手段】ガス拡散層上に(A)触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または(B)触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることにより得られた触媒層である燃料電池用電極、その製造方法及び装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ガス拡散層上に触媒粉末及び電解質を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることにより得られた触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】ガス拡散層上に触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることにより得られた触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項3】上記燃料電池用電極が固体高分子型燃料電池用の電極である請求項1又は2記載の燃料電池用電極。

【請求項4】ガス拡散層上に（Ａ）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（Ｂ）触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】ガス拡散層上に（Ａ）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（Ｂ）触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを1個又は複数の膜厚制御用のブレードを備えるフィーダーにより膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項6】上記燃料電池用電極の製造方法が固体高分子型燃料電池用電極の製造方法である請求項4又は5記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項7】上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撈水化カーボンペーパーである請求項4、5又は6記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項8】上記触媒粒子が白金を担持したカーボン粉末であり、上記撈水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである請求項4、5、6又は7記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】ガス拡散層上に（Ａ）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（Ｂ）触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極の製

造装置であって、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを1個又は複数の膜厚制御用のブレードを備えるフィーダーによりガス拡散層上に膜厚を制御しながら塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させるようにしてなることを特徴とする燃料電池用電極の製造装置。

【請求項10】上記燃料電池用電極の製造装置が固体高分子型燃料電池用電極の製造装置である請求項9記載の燃料電池用電極の製造装置。

【請求項11】上記ガス拡散層がカーボンペーパー又は撈水化カーボンペーパーである請求項9又は10記載の燃料電池用電極の製造装置。

【請求項12】上記触媒粒子が白金を担持したカーボン粉末であり、上記撈水化剤がポリテトラフルオロエチレン系ポリマーである請求項9、10又は11記載の燃料電池用電極の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用電極、その製造方法及び装置に関し、より詳しくはガス拡散層上に、（Ａ）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（Ｂ）触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる形式の燃料電池用電極、その製造方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、例えば固体高分子電解質型燃料電池はイオン伝導体すなわち電解質が固体で且つ高分子である点に特徴を有し、その固体高分子電解質としては具体的にはイオン交換樹脂膜等が使用され、この電解質膜を挟んで負極及び正極の両電極を配置し、例えば負極側に水素を供給し、また正極側には酸素又は空気を供給することで電気化学反応を起こさせ、電気を発生させる。この場合その固体高分子電解質膜に接する負極及び正極の両電極としてはその中に反応を促進させるために白金、パラジウムその他の触媒が添加、使用される形式のものがあるが、この形式の電極の製造法としてはこれまで種々のものが提案されてきている。

【0003】例えば米国特許第3134697号には、触媒粒子をイオン交換樹脂と混合して電極シートとし、これを固体高分子電解質としてのイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が記載され、また米国特許第3297484号や米国特許第3432355号では触媒粒子をポリテトラフルオロエチレンと混合して電極シートとし、これをイオン交換樹脂膜に熱圧着する方法が記載されている。しかしこのように固体高分子電解質膜と電極シートとを熱圧着等によりそのまま接合するだけでは反応サイト（反応域）が電解質と電極との二次元的な界面に極限され、実質的な作用面積が少ない。

【0004】これを改善する手法の一つとして、電極材

料と固体電解質材料との接点を多くし、反応サイトの三次元化を図ることが提案されている。例えば「電気化学」53、No. 10(1985)、P. 812~817によれば、固体高分子電解質膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜の一種であるNAFION-117膜(Du Pont社製、商品名)を用い、このNAFION膜の片面に無電解メッキ法(浸透法)により白金電極を接合して水素極(アノード、燃料極)とする一方、この電極の対極を構成する酸素極(空気極)すなわちカソード側電極については、概略以下の工程により製作されている。

【0005】まず、触媒粉末として白金ブラック粉末又は10%の白金を担持したカーボン粉末を使用し、これにアンバーライトIR-120B(T-3)〔スチレン-ジビニルベンゼンスルホン酸樹脂、Na型、粒経30 μ mの粉末、Organic社製、商品名〕又はNAFION-117〔パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂(H型)、脂肪族アルコールと水との混合溶媒中5%溶液、Aldrich Chemical社製、商品名〕を種々の混合比で混合する。

【0006】次いで上記で得た各混合物に対してポリテトラフルオロエチレンを水懸濁液状に加えて混練した後、この混練物をロール圧延により圧延してシート状とし、真空乾燥後、この電極シートを固体高分子電解質膜としてのNAFION膜に対し温度100℃、圧力210kg/cm²でホットプレスするというものである。そしてそこでは、固体高分子電解質膜としてのNAFION膜に一体に接合された酸素極にイオン交換樹脂を混入することで電極反応サイトの三次元化を図り、分極特性を著しく向上させている。

【0007】以上の技術では、その電極シートは何れも電極材料の混練物を圧延等の手法によりシート化することで作製されているが、この種の電極シートの作製法としてはその基材として別途多孔性のペーパー又はシートを用い、これに触媒粒子を担持させる態様も行われている。例えば特開平4-162365号では、シート状触媒層構成用の微粉末として白金触媒担持のカーボンブラック粒子と触媒無担持のカーボンブラック粒子との混合物を用い、この粒子を高分子電解質(イオン交換樹脂)でコーティングし、この粒子混合物を基材としての撚水化カーボンペーパー上に散布し、加熱下、プレスをすることにより付着させている。

【0008】このようにして得られた電極シートは、撚水化カーボンペーパーがガス拡散層を形成し、この片面上に付着されたコーティング触媒粒子の層が触媒層となり、燃料電池への組み込むに際しては、触媒層側を高分子電解質膜面に当接させることになる。その触媒層のガス拡散層上への付着の仕方としては、そのようなプレス法のほか、塗装法やロール法、ドクターブレード法等が適用し得るが、このうち塗装法では大面積化が困難であ

り、またロール法やドクターブレード法では各種手間を要するだけではなく、装置自体が高価である。

【0009】このため本発明者は、コーティング触媒粒子を撚水化カーボンペーパー等のガス拡散層上へ付着させるその仕方として、特に汙過形式を応用した手法すなわちそのガス拡散層(撚水化カーボンペーパー等)上に触媒粒子を含む触媒層形成用水溶液を注ぎ、加圧汙過ないし吸引汙過する手法に注目し、これに関連する成果を先に開発し出願している(特開平7-130377号)。

【0010】上記出願に係る発明は、固体高分子型燃料電池用電極の製造法において、例えば撚水化カーボンペーパーを基材とし、これに高分子電解質で被覆された触媒粒子にポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを混合した懸濁液を汙過形式で適用するに当たり、その懸濁液を希硫酸中に分散させることにより行うことを特徴とするものである。この技術はこのようにその懸濁液自体に着目し、これを改善したものであるが、これによりこの工程を経て得られる電極の特性を向上させ、延いて電池の性能を大幅に改善している。

【0011】ところで、上記汙過法では例えば撚水化カーボンペーパー面へのその触媒粒子の付着をより確実にし、さらにその粒子をその撚水化カーボンペーパー面の内部へも混入させること等のため、分散液をそのようにただ注ぐだけではなく、下方から減圧するいわゆる吸引汙過形式や上方から加圧する形式で行うこともできるが、例えばヌツェ(プフナー漏斗)形式等ではその規模ないしは大きさに限度があり、均一な層を形成できないばかりか、処理面の大面積化は困難である。

【0012】本発明者は、さらにこのような問題を解決するため、ガス拡散層上に触媒層を担持させてなる燃料電池用の電極を製造するに当たり、触媒粒子を含む溶液を中空筒状体とその上面がロート状に形成された下板を用い、加圧汙過を応用することによりガス拡散層上に触媒層を均等に堆積させる燃料電池の電極製造方法及び装置を先に開発している(特願平6-309931号)。図1~図2はこの電極製造方法及び装置の一態様を示すものである。

【0013】図1中、1は中空筒状体であり、この断面形状は図2(a)のような円形状とは限らず、長方形、四角形や五角形その他の多角形をしたものでも使用可能である。この中空筒状体1は、図2(a)のとおり壺型に配置されるが、その材質としてはガラス製、金属製等適宜のものを使用することができる。また図中、2は上板、3は下板、4、5はそれぞれ上方及び下方のパッキンであり、6はコンプレッサーである。このうちパッキン4及び5は、中空筒状体の上下周縁部の形状に合わせた形状に構成され、例えば中空筒状体が円筒状である場合には、その上下周縁部に対応して円環状に構成される。

【0014】また、上板2には、汙過する溶液を導入する管（バルブ付）7、過剰圧時に空気を放出する管（バルブ付）8を備え、容器内の内圧を上昇させるコンプレッサー6からの圧縮空気を導入する管9が連結されている。10は下板3の中央部に設けられた溶媒排出口、11は下板3に一体に取り付けられた脚部であり、12は溶液から触媒層が堆積されるガス拡散板である。このガス拡散板12は、中空円筒体1の下部開口縁部とパッキン5の間に挟持され、これをフィルターとしてその上面に溶液中の溶質すなわち触媒粒子が堆積されることになる。

【0015】下板3は、図2（b）中に点線で示すとおり、好ましくはロート状に構成される。これにより汙過後の溶媒がスムーズに流れるようになっている。下板3の上面をこのようにロート状に構成することにより、中空筒状体1等の他の構成とも相まち、汙過後の溶媒が溶媒排出口に向かってスムーズに流れる。またその操作中に堆積物の厚みに分布が生じても厚い部分では流れが悪くなり、触媒粒子の堆積速度が落ちるため、全体として均一な層とすることができる。その傾斜の程度はこのような作用効果を得る上で必要な限度で適宜設定することができる。

【0016】その概略以上の装置を操作するに際しては、中空円筒体1中に触媒粒子を含む溶液をその収容器から導管7を介して供給し、コンプレッサー6により圧縮空気を導入して中空円筒体1内を加圧状態として操作する。この場合、その加圧の程度は装置の規模（中空円筒体1の径、高さ等）、触媒粒子を含む溶液の流動性、ガス拡散板12自体の強度等の諸性質、下板3上面のロート状傾斜の程度等の如何により適宜選定できるが、通常、例えば中空円筒体1の直径が30cm、高さ5cm程度の場合には0.1kg/cm² G（ゲージ圧）以下で実施される。

【0017】加圧汙過を応用した以上の電極製造方法及び装置によれば、100cm²以上の大面積であっても均一でしかもガス拡散性能のよい優れた電極を得ることができる。またその製造時に溶媒が通過した細孔がガスの拡散路となるという利点もあり、さらにこの装置によれば他の触媒層成膜装置に比べて非常に安価であるなど優れた効果が得られる。またガス拡散板（層）は、電極自体の基材ともなるもので、この材料としては好ましくは撓水化カーボンペーパーが使用される。

【0018】さらに触媒粒子を含む溶液としては、白金ブラック粒子や白金担持カーボンブラック粒子と固体高分子電解質の溶液とを混合して得た懸濁液、の懸濁液に結合剤（撓水化剤でもある）としてポリテトラフルオロエチレン系ポリマーを混合してなる懸濁液等の触媒層を形成する溶液を使用するが、前述特願平5-297280号の発明のようにその懸濁液を希硫酸水溶液に分散させたものを使用すれば、両者の効果を併わせも

つ効果を得ることができる。

【0019】ところで、以上で述べた触媒層の原料は、（A）触媒粉末及び電解質、或いは（B）触媒粉末、電解質及び撓水化剤であり、これらを水を溶媒としてスラリーとし、加圧汙過法によりガス拡散層上に堆積させることで、上述のように有効な優れた効果が得られる。しかしこうして得られた触媒層をさらに詳細に観察すると、その汙過に際して水の通過が生じるため、触媒層中に水の通過する部分が残る（前記のとおりこれがガスの拡散路ともなるという利点もあるが）、この部分は電池操作時に水の凝集が起りやすく、ガスの拡散を阻害する要因となっていることが観察された。

【0020】本発明者は、上記欠点を改良、改善し、さらに高い性能を有する燃料電池用電極を製造する方法及び装置を別途開発している。この技術はガス拡散層上に、（A）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（B）触媒粉末、電解質及び撓水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子を含む粘度の高いスラリーまたは触媒粒子及び撓水化剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、その塗布面に電解質を含浸させることを特徴とするものであるが、本発明においては、上記スラリーに対して非イオン系の界面活性剤を添加することにより、これを経て得られる電極の特性及びこれを用いた燃料電池の性能をさらに改善できることを見出し、本発明に到達するに至ったものである。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明はガス拡散層上に（A）触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または（B）触媒粉末、電解質及び撓水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、その担持法として触媒粒子を含む粘度の高いスラリーまたは触媒粒子及び撓水化剤を含む粘度の高いスラリーに対して、非イオン系の界面活性剤を添加し、このスラリーをガス拡散層上に塗布する（塗る）手法を適用することにより、さらに高い電池性能を有する燃料電池用電極、その製造方法及び装置を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガス拡散層上に触媒粉末及び電解質を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることにより得られた触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極を提供する。

【0023】また本発明は、ガス拡散層上に触媒粉末、電解質及び撓水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極であって、該触媒層が触媒粒子、撓水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚

を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることにより得られた触媒層であることを特徴とする燃料電池用電極を提供する。

【0024】また本発明は、ガス拡散層上に(A)触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または(B)触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法を提供するものである。

【0025】また本発明は、ガス拡散層上に(A)触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または(B)触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極を製造するに当たり、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを1個又は複数の膜厚制御用のブレードを備えるフィーダーにより膜厚を制御しながらガス拡散層に塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させることを特徴とする燃料電池用電極の製造方法を提供する。

【0026】さらに本発明は、ガス拡散層上に(A)触媒粉末及び電解質を含む触媒層、または(B)触媒粉末、電解質及び撈水化剤を含む触媒層を担持させてなる燃料電池用電極の製造装置であって、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを1個又は複数の膜厚制御用のブレードを備えるフィーダーによりガス拡散層上に膜厚を制御しながら塗布した後、熱処理をし、次いでその塗布面に電解質を含浸させるようにしてなることを特徴とする燃料電池用電極の製造装置を提供する。

【0027】

【発明の実施の形態】燃料電池には、りん酸型、アルカリ型、固体高分子型等各種あるが、本発明の電極、その製造方法及び装置はそれらの何れの燃料電池用の電極についても適用することができる。次に上記ガス拡散層は、電極自体の基材ともなるもので、この材料としては各種材質からなる多孔性のペーパー又はシート(本明細書中、両者を含めて適宜「ペーパー」と指称している)、或いはこれらを適宜撈水化して使用することができるが、好ましくはカーボンペーパーや撈水化カーボンペーパーを用いることができる。このうち撈水化カーボンペーパーは所定の気孔率及び厚さを有するカーボンペーパーを用い、これに対してポリテトラフルオロエチレン系ポリマーのディスパージョンを含浸させた後、熱処

理をして撈水化したものである。ここでポリテトラフルオロエチレン系ポリマーとはポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のほか、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その誘導体等をも含む意味である。

【0028】また、上記触媒粉末としては白金ブラック粉末、白金合金粉末、白金又はパラジウム担持のカーボンブラック粉末、パラジウムブラック粉末等が使用できる。また本発明で使用する前記撈水化剤としては特に限定はないが、ポリテトラフルオロエチレン系のポリマーであるのが望ましい。ここでポリテトラフルオロエチレン系のポリマーとはポリテトラフルオロエチレンのほか、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体その他その誘導体等をも含む意味である。

【0029】上記非イオン界面活性剤(nonionic surfactant)としては、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等、非イオン系であれば特に限定はないが、後述スラリー塗布後の熱処理との関係で、温度360℃程度以下の熱処理温度で分解するものであるのが望ましい。また一種とは限らず二種以上の非イオン界面活性剤を併用しても差し支えない。

【0030】本発明の好ましい態様としては、触媒粒子及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリー、または触媒粒子、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含む粘度の高いスラリーを1個又は複数の膜厚制御用の刃を備えるフィーダーによりガス拡散層上に膜厚を制御しながら塗布する。このスラリーの粘度は塗布後拡散層周縁へ流動拡散することなく且つ該フィーダーにより制御し得る粘性を備えていれば足り、またその必要があるが、好ましくは1000~10000cp(センチポイズ)程度である。

【0031】また本発明では該スラリーを所定膜厚に塗布した後、その塗布面に電解質を含浸させる。この電解質としては各種イオン交換樹脂等が使用できるが、好ましくはパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂が使用される。燃料電池のうち、例えば固体高分子型燃料電池の場合、その固体高分子電解質膜としてパーフルオロカーボンスルホン酸系の樹脂膜を用いる場合には、同系統であるこのパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂を用いるのが好ましい。

【0032】図3は本発明のスラリー塗布方式による電極製造方法及び装置の一態様を示す図である。図3中、13は回転ローラー、14は例えばカーボンペーパーや撈水化カーボンペーパー等からなる拡散層、15はスラリー用フィーダーであり、16はフィーダー15を構成する前刃(前ブレード)、17は同じくフィーダー15を構成する後刃(後ブレード)であり、前刃16及び後刃17とが相まってスラリーの供給量及び塗布層の厚み

を制御する。図3の態様では前刃16と後刃17との2個で構成しているが、これら制御用の刃はスラリーの流動性や粘性等の諸特性の如何により1個又は3個以上で構成することができる。また18は塗布後に形成された触媒層であり、Sは触媒層形成用スラリー、すなわち触媒粉末及び非イオン界面活性剤を含むスラリー、或いは触媒粉末、撈水化剤及び非イオン界面活性剤を含むスラリーである。

【0033】この装置の操作については、フィーダー15（含：前刃16及び後刃17）に図3に示すとおりスラリーSを供給し、塗布される触媒層18の厚みを前刃16及び後刃17の高さを調節しながら、回転ローラー13を図中矢印の方向に回転させてカーボンペーパーや撈水化カーボンペーパー等からなる拡散層14を移動させる（図3中右から左へ方向）。これによって拡散層14上に所定厚の触媒層18を形成するが、この際、前刃16及び後刃17の高さを調整し、拡散層13上に塗られる触媒層の厚さを所望厚さとなるように制御する。

【0034】上記原料スラリーは例えば上記のように刃すなわちブレード形式の塗布法により塗布される。このため原料スラリーは所定粘度である必要があり、前述のとおり数千〜1万cP（センチポイズ）程度の粘度で適用することができる。なお、上記態様のように拡散層14を移動させるのに代えて、拡散層14を適当な支持部材により固定し、この固定拡散層14に対してフィーダー15（含：16及び後刃17）を相対的に移動させるようにしても差し支えない。

【0035】次に、本発明の具体的手順の一態様について述べると以下（a）〜（f）のとおりである。（a）例えば50%白金を担持した触媒粒子及びPTFEディスパージョンを触媒粒子とポリテトラフルオロエチレンとが例えば4：3（重量比）となるように混合した後、この混合物に重量で0.5〜2%程度の非イオン界面活性剤を加える。（b）得られた混合物をコロイドミルで混合し、溶媒を加熱して混合物の濃度を向上させ、その粘度が1000〜10000cP程度となるようにする。なお溶媒としては、好ましくは水を使用するが、一部エタノール等を含んでも差し支えない。

【0036】（c）カーボンペーパーや撈水化カーボンペーパー等を図3に示すようにセットし、図3中スラリーSの部分に上記（a）〜（b）のように調製したスラリー液を供給する。撈水化カーボンペーパー等の表面と前刃16及び後刃17との間隙を調節しながら、回転ローラー13によりペーパー14を動かし、スラリー液を塗布する。（d）その塗布層を窒素気流中で温度360℃程度で熱処理し、界面活性剤を熱分解させて除去する。（e）次いで、その塗布面に電解質溶液を含浸させ、溶媒を真空乾燥などにより除去して電極とする。

（f）作製した電極間に例えば固体高分子電解質膜を挟みプレスして電池とする。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことは勿論である。使用装置としては図3に示すような装置を使用した。

【0038】（1）まず表面積100cm²、気孔率80%、厚さ0.4mmのカーボンペーパーにネオフロン（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ダイキン工業社製、登録商標）のディスパージョンを含浸させた後、熱処理を行い、ネオフロンで撈水化したカーボンペーパーを得た。この場合その量的割合は、ネオフロンがその全体量中20重量%を占めるように調製した。（2）一方、カーボン粒子に50%白金を担持した触媒粒子とポリフロン（ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登録商標）のディスパージョンとを触媒粒子とポリテトラフルオロエチレンとが4：3（重量比）となるように混合し、この混合物に非イオン界面活性剤としてニッサンノニオンNS-204.5（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、日本油脂社製、商標名）を1重量%を加えた。こうして得られた混合物をコロイドミルで混合し、溶媒（水）を加熱蒸発させて混合物の濃度を向上させ、粘度が約8000cPのスラリーとなるようにした。

【0039】（3）次いで、（1）で得た撈水化カーボンペーパーを図3中14に示すようにセットし、図3中スラリーSの部分に上記（2）で調製したスラリー液を供給した。撈水化カーボンペーパー14と前刃16及び後刃17との間隙を調節しながら回転ローラー13を図3中矢印のように回転させてペーパー14を動かし、スラリーSを塗布した。この場合その膜厚は白金担持量が1mg/cm²となるようにした。（4）その塗布層を窒素気流中で温度360℃で熱処理し、界面活性剤を熱分解させて除去した。（5）次いで、その塗布面にパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂のエタノール溶液を含浸させ、溶媒を真空乾燥により除去して電極とした。

【0040】（6）こうして作製した2枚の電極間に膜厚80μmの固体高分子電解質膜（パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂膜）を、両電極の触媒層側を膜面に当接させて挟み、温度140℃、圧力100kgf/cm²の加圧下、60秒間プレスした後、これを燃料電池用枠内に組み込んでセットし、導線、ガス管等を接続して実施例供試用電池とした。

【0041】《比較例》他方、実施例における上記

（2）カーボン粒子に50%白金を担持した触媒粒子とポリフロン（ポリテトラフルオロエチレン、ダイキン工業社製、登録商標）のディスパージョンとを触媒粒子とポリテトラフルオロエチレンとが4：3（重量比）となるように混合するだけで、この混合物に非イオン界面活性剤を加えず、これに関連する上記（4）の工程を行わない点を除き、その他の点はすべて実施例と同様にして電池を作製し比較例供試用電池とした。

【0042】以上のとおり製作した各種供試電池を用い、燃料として水素を使用し、これをアノード側に供給する一方、カソード側には空気を供給した。この両ガスの供給圧力はともに2 atmとし、水素は95℃で、空気については80℃で加湿し、また電池の温度を80℃に保って操作して測定した。図4は以上の各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示すものである。

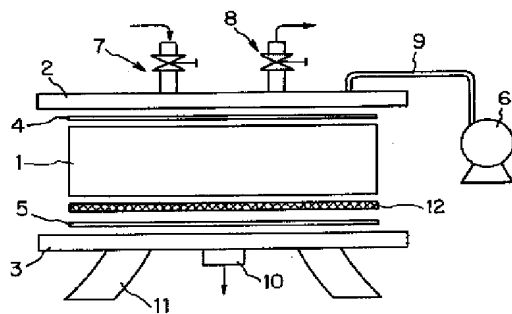
【0043】図4のとおり、比較例供試電池でも、電流密度の増加に対してセル電圧は徐々に低下するだけで相当に優れたものであるが、実施例供試電池においては、その低下傾向はさらに緩慢で、さらに一層改善されていることが分かる。実施例に供した電極の作製過程中、前記熱処理後及び乾燥後、その表面を電子顕微鏡で観察したところ、これら熱処理や乾燥の過程でのひび割れはないことが認められた。このように本発明によれば、電極の触媒層が大面积であっても、その電極特性及びこれを用いた電池特性をさらに一層有効に改善することができる。

【0044】

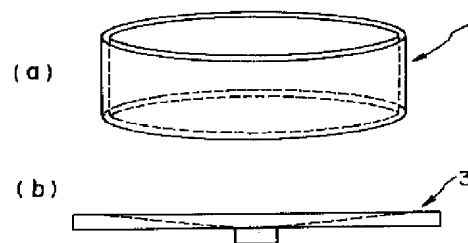
【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、電極の触媒層の厚みはブレードにより固定されるため、その膜厚を均一にすることができる。また最適な厚みを任意に決定できるのに加え、電極製造過程における熱処理や乾燥の過程で触媒層にひび割れがなく、さらに高い性能を有する燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

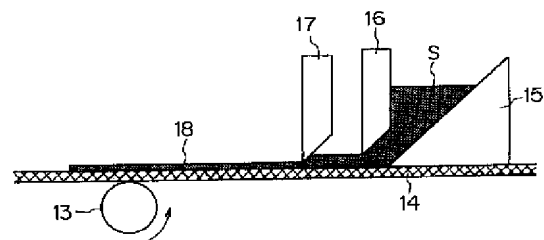
【図1】



【図2】



【図3】



【図1】加圧汙過形式の電極製造装置の一態様を示す図。

【図2】図1の中空筒状体1及び下板3を示す図。

【図3】本発明で適用し得る電極製造方法及び装置の一態様を示す図。

【図4】実施例及び比較例で製造した各供試電池について測定した電流密度とセル電圧との関係を示す図。

【符号の説明】

- 1 中空筒状体
- 2 上板
- 3 下板
- 4、5 パッキン
- 6 コンプレッサー
- 7 汙過する溶液を導入する管（バルブ付）
- 8 過剰圧時に空気を放出する管（バルブ付）
- 9 圧縮空気導入管
- 10 溶媒排出口
- 11 脚部
- 12 触媒層が堆積されるガス拡散板（層）
- 13 回転ローラー
- 14 ガス拡散層
- 15 スラリー用フィーダー
- 16 フィーダーの前刃（前ブレード）
- 17 フィーダーの後刃（後ブレード）
- 18 塗布触媒層
- S 触媒層形成用スラリー

【図4】

